

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-025550

(43)Date of publication of application : 25.01.2002

(51)Int.Cl. H01M 4/38
 B22F 1/00
 B22F 1/02
 B22F 5/00
 C22C 19/00
 H01M 4/24
 H01M 10/30

(21)Application number : 2000-203019

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 05.07.2000

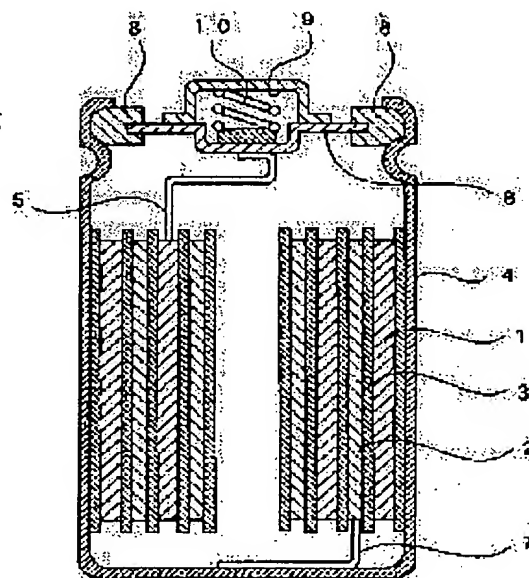
(72)Inventor : HIGASHIYAMA NOBUYUKI
 KIYOKU YOSHIFUMI
 MASUDA YOSHIHIRO
 ITO YASUHIKO

(54) MANUFACTURING METHOD OF HYDROGEN STORAGE ALLOY POWDER, HYDROGEN STORAGE ALLOY POWDER, HYDROGEN STORAGE ALLOY ELECTRODE AND ALKALINE STORAGE BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To sufficiently enhance a low-temperature discharging property, a cycle life, and a high-rate discharging property in an alkaline storage battery wherein a hydrogen storage alloy electrode using hydrogen storage alloy powder is used for a negative electrode.

SOLUTION: After hydrogen storage alloy powder containing nickel are surface-treated in an acidic solution containing carboxylic acid, they are treated with a solution containing a reducer. Then, by using the hydrogen storage alloy powder for electrodes wherein an atomic ratio of metallic nickel in all nickels existing on the surface layer is 50% or more and a complex of carboxylic acid and metal is formed on the surface, the hydrogen storage alloy electrode 2 is prepared, and this hydrogen storage alloy electrode 2 is used for the negative electrode of the alkaline storage battery.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

21.05.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

Best Available Copy

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-25550
(P2002-25550A)

(43) 公開日 平成14年1月25日 (2002. 1. 25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト (参考)
H 0 1 M 4/38		H 0 1 M 4/38	A 4 K 0 1 8
B 2 2 F 1/00		B 2 2 F 1/00	M 5 H 0 2 8
	1/02	1/02	B 5 H 0 5 0
	5/00	5/00	K
C 2 2 C 19/00		C 2 2 C 19/00	F
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-203019 (P2000-203019)

(22) 出願日 平成12年7月5日 (2000. 7. 5)

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 東山 信幸

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72) 発明者 曲 佳文

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(74) 代理人 100087572

弁理士 松川 克明

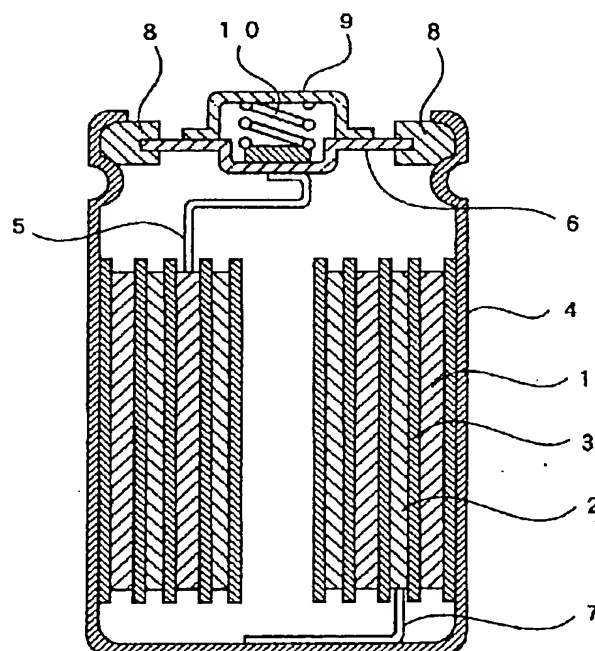
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電極用水素吸蔵合金粉末の製造方法、電極用水素吸蔵合金粉末、水素吸蔵合金電極及びアルカリ蓄電池

(57) 【要約】

【課題】 水素吸蔵合金粉末を用いた水素吸蔵合金電極を負極に使用したアルカリ蓄電池において、低温放電特性やサイクル寿命や高率放電特性を十分に向上させる。

【解決手段】 ニッケルを含む水素吸蔵合金粉末をカルボン酸を含む酸性溶液中において表面処理した後、還元剤を含む溶液で処理し、表面層に存在する全ニッケル中における金属ニッケルの原子比率が50%以上で、表面にカルボン酸と金属との錯体が形成された電極用水素吸蔵合金粉末を用いて水素吸蔵合金電極2を作製し、この水素吸蔵合金電極2をアルカリ蓄電池の負極に使用した。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ニッケルを含む水素吸蔵合金粉末をカルボン酸を含む酸性溶液中において表面処理した後、このように表面処理された水素吸蔵合金粉末をさらに還元剤を含む溶液で処理することを特徴とする電極用水素吸蔵合金粉末の製造方法。

【請求項2】 ニッケルを含む水素吸蔵合金粉末をカルボン酸を含む酸性溶液中において表面処理した後、このように表面処理された水素吸蔵合金粉末を上記の酸性溶液中に残した状態で、この酸性溶液に還元剤を含む溶液を加え、上記の水素吸蔵合金粉末を還元剤を含む溶液で処理することを特徴とする電極用水素吸蔵合金粉末の製造方法。

【請求項3】 請求項1 又は2に記載した電極用水素吸蔵合金粉末の製造方法において、上記のカルボン酸が、酢酸、蟻酸、トリフルオロ酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、乳酸、グルタル酸からなるグループから選択される少なくとも一種であることを特徴とする電極用水素吸蔵合金粉末の製造方法。

【請求項4】 請求項1～3の何れか1項に記載された電極用水素吸蔵合金粉末の製造方法によって得られた電極用水素吸蔵合金粉末。

【請求項5】 ニッケルを含む水素吸蔵合金粉末を用いた電極用水素吸蔵合金粉末において、表面層に存在する全ニッケル中における金属ニッケルの原子比率が50%以上であると共に、表面にカルボン酸と金属との錯体が形成されていることを特徴とする電極用水素吸蔵合金粉末。

【請求項6】 請求項4 又は5に記載した電極用水素吸蔵合金粉末を用いたことを特徴とする水素吸蔵合金電極。

【請求項7】 請求項6に記載した水素吸蔵合金電極を負極に用いたことを特徴とするアルカリ蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、ニッケル-水素蓄電池等のアルカリ蓄電池及びこのアルカリ蓄電池の負極に使用される水素吸蔵合金電極、並びにこの水素吸蔵合金電極に用いる電極用水素吸蔵合金粉末及びその製造方法に関するものであり、水素吸蔵合金電極に用いる電極用水素吸蔵合金粉末を改善して、この水素吸蔵合金電極を負極に用いたアルカリ蓄電池における低温放電特性、高率放電特性及びサイクル寿命を向上させた点に特徴を有するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、アルカリ蓄電池の一つとして、水素吸蔵合金粉末を用いた水素吸蔵合金電極を負極に使用したニッケル-水素蓄電池が知られており、このようなアルカリ蓄電池は、従来のカドミウム電極や亜鉛電極を負極に使用したアルカリ蓄電池に比べてエネルギ

ー密度が高いという利点があった。

【0003】このため、近年においては、このように水素吸蔵合金電極を負極に使用したアルカリ蓄電池が様々な用途に使用されるようになり、このアルカリ蓄電池において様々な特性を向上させることが要望されるようになった。

【0004】そして、近年においては、このようなアルカリ蓄電池において、例えば、特開平10-255782号公報に示されるように、負極の水素吸蔵合金電極に用いる水素吸蔵合金粉末を、アルカリ水溶液や酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液で表面処理し、この水素吸蔵合金粉末の表面にニッケルやコバルトを主体とする遷移金属リッチ層を設け、アルカリ蓄電池における低温放電特性を改善するようにしたもの提案されている。

【0005】しかし、このようにニッケルやコバルトを主体とする遷移金属リッチ層が表面に設けられた水素吸蔵合金粉末を用いたアルカリ蓄電池においても、依然として低温放電特性が十分であるとはいえず、またこのようなアルカリ蓄電池においては、サイクル寿命や高率放電特性を十分に向上させることはできなかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】この発明は、水素吸蔵合金粉末を用いた水素吸蔵合金電極を負極に使用したニッケル-水素蓄電池等のアルカリ蓄電池において、低温放電特性やサイクル寿命や高率放電特性を十分に向上させることを課題とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】この発明における電極用水素吸蔵合金粉末の製造方法においては、ニッケルを含む水素吸蔵合金粉末をカルボン酸を含む酸性溶液中において表面処理した後、このように表面処理された水素吸蔵合金粉末を還元剤を含む溶液で処理するようにした。

【0008】上記のようにして水素吸蔵合金粉末を処理すると、このように処理された水素吸蔵合金粉末の表面層において金属ニッケルの割合が増加し、表面層に存在する全ニッケル中における金属ニッケルの原子比率が50%以上になると共に、その表面にカルボン酸と金属との錯体が形成されるようになる。

【0009】ここで、上記のようにニッケルを含む水素吸蔵合金粉末をカルボン酸を含む酸性溶液中において表面処理した後、このように表面処理された水素吸蔵合金粉末を還元剤を含む溶液で処理するにあたり、表面処理された水素吸蔵合金粉末を上記の酸性溶液中に残した状態で、この酸性溶液に還元剤を含む溶液を加えて、水素吸蔵合金粉末を処理すると、水素吸蔵合金粉末の表面にカルボン酸と金属との錯体が適切に形成されると共に、水素吸蔵合金粉末の表面層における金属ニッケルの割合も増加する。

【0010】また、この発明においては、上記のように処理されて表面層における金属ニッケルの割合が増加す

ると共に、その表面にカルボン酸と金属との錯体が形成された電極用水素吸蔵合金粉末を用いて水素吸蔵合金電極を作製すると共に、この水素吸蔵合金電極をアルカリ蓄電池の負極に用いるようにしたのである。

【0011】そして、上記のように水素吸蔵合金粉末が処理されて、この水素吸蔵合金粉末の表面層において金属ニッケルの割合が増加すると共に、その表面にカルボン酸と金属との錯体が形成されると、これらによって水素吸蔵合金粉末がアルカリ電解液と反応するのが抑制され、アルカリ電解液に対する耐食性が向上して、アルカリ蓄電池におけるサイクル寿命が高まると共に、上記の表面層における活性度の高い金属ニッケルによりアルカリ蓄電池における低温放電特性や高率放電特性が向上する。

【0012】ここで、この発明において使用するニッケルを含む水素吸蔵合金粉末の種類は特に限定されず、例えば、組成式 $MmNi_xCo_yMz$ （式中、Mmは希土類元素の混合物であるミッシュメタルを表し、MはAl, Mg, Mn, Fe, Sn, Si, W, Zn, Cr, Ti, In, Zr, Mo及びCuからなるグループから選ばれた少なくとも一種の元素、 $2.8 \leq x \leq 4.4$, $0 \leq y \leq 1.0$, $0 \leq z \leq 1.5$, $4.5 \leq x+y+z \leq 5.6$ である。）で表わされるCaCu₅型の結晶構造になった水素吸蔵合金粉末等を用いることができる。

【0013】そして、上記のようなニッケルを含む水素吸蔵合金粉末をカルボン酸を含む酸性溶液中において表面処理するにあたり、上記のカルボン酸としては、例えば、酢酸、蟻酸、トリフルオロ酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、乳酸、グルタル酸等を一種又は二種以上混合させて用いることができ、特に、酢酸やトリフルオロ酢酸を用いることが好ましい。

【0014】また、上記のようにカルボン酸を含む酸性溶液中において表面処理した水素吸蔵合金粉末を還元剤を含む溶液で処理するにあたり、その還元剤としては、例えば、ジメチルアミンボラン、次亜リン酸水素ナトリウム、ホウ素化水素ナトリウム、ヒドラジン、アスコルビン酸等を一種又は二種以上混合させて用いることができる。

【0015】

【実施例】以下、この発明に係る電極用水素吸蔵合金粉末及びその製造方法並びにこの電極用水素吸蔵合金粉末を用いた水素吸蔵合金電極及びアルカリ蓄電池について実施例を挙げて具体的に説明すると共に、この実施例におけるアルカリ蓄電池においては、低温放電特性や高率放電特性やサイクル寿命が向上することを、比較例を挙げて明らかにする。なお、この発明における水素吸蔵合金粉末及びその製造方法、また水素吸蔵合金電極及びアルカリ蓄電池は、特に、下記の実施例に示したものに限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施できるものである。

【0016】（実施例A1）実施例A1においては、原料となるニッケルを含む水素吸蔵合金粉末として、組成式 $MmNi_{3.8}Co_{0.4}Al_{0.3}Mn_{0.5}$ で表される平均粒径が $30 \mu m$ になった水素吸蔵合金粉末を用いるようにした。

【0017】そして、この水素吸蔵合金粉末100gを0.1mol%の酢酸水溶液100cm³の中に約5分間浸漬させて、この水素吸蔵合金粉末を表面処理した後、このように表面処理された水素吸蔵合金粉末を濾取して取り出した。

【0018】次いで、このように表面処理された水素吸蔵合金粉末を、還元剤のジメチルアミンボランが0.5mol/dm³の割合で含有された水溶液100cm³の中で10分間処理し、その後、この水素吸蔵合金粉末を水で洗浄し、これを乾燥させて、電極用水素吸蔵合金粉末を得た。なお、このようにして得た電極用水素吸蔵合金粉末における表面層の厚みは約20nmになっていた。

【0019】また、このようにして得た電極用水素吸蔵合金粉末を、赤外線吸収スペクトル分析した結果、この電極用水素吸蔵合金粉末の表面において、カルボン酸イオンに基づくピークが認められ、カルボン酸イオンが合金表面の金属と錯体を形成していることが分かった。

【0020】また、上記の電極用水素吸蔵合金粉末の表面層における数nmの部分でX線誘起光電子分光（XPS）により分析し、金属ニッケルに基づくピークと、ニッケルの酸化物や水酸化物からなるニッケル化合物に基づくピークとの面積比から、表面層の全ニッケル中における金属ニッケルの原子比率（%）を求め、その結果を下記の表1に示した。

【0021】そして、上記のように処理した電極用水素吸蔵合金粉末100重量部に、0.5重量%のポリエチレンオキサライド水溶液を10重量部加え、これを混合させてペーストを調製し、このペーストをニッケルのパンチングメタルからなる集電体に塗布し、これを乾燥させて、水素吸蔵合金電極を作製した。

【0022】また、このように作製した水素吸蔵合金電極を負極に使用して、図1に示すような、円筒型で電池容量が約1Ahになったアルカリ蓄電池を作製した。

【0023】ここで、正極としては、硝酸コバルトと硝酸亜鉛とを加えた硝酸ニッケル水溶液を、多孔度85%のニッケル焼結基板に化学含浸法により含浸させて作製した焼結式ニッケル極を使用し、またセパレータにはポリオレフィン製の不織布を使用し、またアルカリ電解液には30重量%の水酸化カリウム水溶液を用いた。

【0024】そして、アルカリ蓄電池を作製するにあたっては、図1に示すように、正極1と負極2との間にセパレータ3を介在させてスパイラル状に巻き取り、これを負極缶4内に収容させた後、負極缶4内に上記のアルカリ電解液を注液して封口し、正極1を正極リード5を

介して封口蓋6に接続させると共に、負極2を負極リード7を介して負極缶4に接続させ、負極缶4と封口蓋6とを絶縁パッキン8により電気的に絶縁させると共に、封口蓋6と正極外部端子9との間にコイルスプリング10を設け、電池の内圧が異常に上昇した場合は、このコイルスプリング10が圧縮されて電池内部のガスが大気に放出されるようにした。

【0025】(実施例A2) 実施例A2においても、原料となる水素吸蔵合金粉末として、上記の実施例A1と同じものを用い、この水素吸蔵合金粉末100gを0.1mol%の酢酸水溶液100cm³の中に約5分間浸漬させて、この水素吸蔵合金粉末を表面処理した後、この水素吸蔵合金粉末を取り出すことなく、この溶液に還元剤のジメチルアミンボランが0.5mol/dm³の割合で含有された水溶液を100cm³添加して、上記のように表面処理された水素吸蔵合金粉末をさらに10分間処理し、その後、この水素吸蔵合金粉末を水で洗浄し、これを乾燥させて、電極用水素吸蔵合金粉末を得た。なお、このようにして得た電極用水素吸蔵合金粉末においても、その表面層の厚みは約20nmになっていた。

【0026】また、このようにして得た電極用水素吸蔵合金粉末を、赤外線吸収スペクトル分析した結果、上記の実施例A1の場合と同様に、その表面においてカルボン酸イオンが合金表面の金属と錯体を形成していることが分かった。

【0027】また、この電極用水素吸蔵合金粉末の表面層における数nmの部分、上記の実施例A1の場合と同様に、X線誘起光電子分光(XPS)により分析して、表面層の全ニッケル中における金属ニッケルの原子比率(%)を求め、その結果を下記の表1に示した。

【0028】そして、上記のようにして得た電極用水素吸蔵合金粉末を用いる以外は、上記の実施例A1の場合と同様にして、水素吸蔵合金電極を作製すると共に、この水素吸蔵合金電極を用いてアルカリ蓄電池を作製した。

【0029】(実施例A3) 実施例A3においても、原料となる水素吸蔵合金粉末として、上記の実施例A1と同じものを用い、この水素吸蔵合金粉末100gを0.1mol%の酢酸水溶液100cm³の中に約5分間浸漬させて、この水素吸蔵合金粉末を表面処理した後、この水素吸蔵合金粉末を取り出すことなく、この溶液に還元剤の次亜リン酸ナトリウムが0.5mol/dm³の割合で含有された水溶液を100cm³添加して、上記のように表面処理された水素吸蔵合金粉末をさらに10分間処理し、その後、この水素吸蔵合金粉末を水で洗浄し、これを乾燥させて、電極用水素吸蔵合金粉末を得た。なお、このようにして得た電極用水素吸蔵合金粉末においても、その表面層の厚みは約20nmになっていた。

【0030】また、このようにして得た電極用水素吸蔵合金粉末を、赤外線吸収スペクトル分析した結果、上記の実施例A1の場合と同様に、その表面においてカルボン酸イオンが合金表面の金属と錯体を形成していることが分かった。

【0031】また、この電極用水素吸蔵合金粉末の表面層における数nmの部分、上記の実施例A1の場合と同様に、X線誘起光電子分光(XPS)により分析して、表面層の全ニッケル中における金属ニッケルの原子比率(%)を求め、その結果を下記の表1に示した。

【0032】そして、上記のようにして得た電極用水素吸蔵合金粉末を用いる以外は、上記の実施例A1の場合と同様にして、水素吸蔵合金電極を作製すると共に、この水素吸蔵合金電極を用いてアルカリ蓄電池を作製した。

【0033】(実施例A4) 実施例A4においても、原料となる水素吸蔵合金粉末として、上記の実施例A1と同じものを用い、この水素吸蔵合金粉末100gをpH3.6に調製した酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液中に約5分間浸漬させて、この水素吸蔵合金粉末を表面処理した後、この水素吸蔵合金粉末を取り出すことなく、この溶液に還元剤のジメチルアミンボランが0.5mol/dm³の割合で含有された水溶液を100cm³添加し、上記のように表面処理された水素吸蔵合金粉末をさらに10分間処理し、その後、この水素吸蔵合金粉末を水で洗浄し、これを乾燥させて、電極用水素吸蔵合金粉末を得た。なお、このようにして得た電極用水素吸蔵合金粉末においても、その表面層の厚みは約20nmになっていた。

【0034】また、このようにして得た電極用水素吸蔵合金粉末を、赤外線吸収スペクトル分析した結果、上記の実施例A1の場合と同様に、その表面においてカルボン酸イオンが合金表面の金属と錯体を形成していることが分かった。

【0035】また、この電極用水素吸蔵合金粉末の表面層における数nmの部分、上記の実施例A1の場合と同様に、X線誘起光電子分光(XPS)により分析して、表面層の全ニッケル中における金属ニッケルの原子比率(%)を求め、その結果を下記の表1に示した。

【0036】そして、上記のようにして得た電極用水素吸蔵合金粉末を用いる以外は、上記の実施例A1の場合と同様にして、水素吸蔵合金電極を作製すると共に、この水素吸蔵合金電極を用いてアルカリ蓄電池を作製した。

【0037】(比較例X1) 比較例X1においても、原料となる水素吸蔵合金粉末として、上記の実施例A1と同じものを用い、この水素吸蔵合金粉末100gをpH3.6に調製した酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液中に約5分間浸漬させて、この水素吸蔵合金粉末を表面処理した後、この水素吸蔵合金粉末を還元剤を含む溶液で処理

することなく、この水素吸蔵合金粉末を取り出して水で洗浄し、これを乾燥させて、電極用水素吸蔵合金粉末を得た。

【0038】そして、このように得た電極用水素吸蔵合金粉末を、赤外線吸収スペクトル分析した結果、カルボン酸イオンに基づくピークが認められず、その表面においてカルボン酸イオンと合金表面の金属との錯体が形成されていないことが分かった。これは、上記のように表面処理した水素吸蔵合金粉末を還元剤を含む溶液で処理しなかったため、カルボン酸イオンと金属との安定な錯体が形成されなかったためであると考えられる。

【0039】また、この電極用水素吸蔵合金粉末の表面層における数nmの部分、上記の実施例A1の場合と同様に、X線誘起光電子分光(XPS)により分析して、表面層の全ニッケル中における金属ニッケルの原子比率(%)を求め、その結果を下記の表1に示した。

【0040】そして、上記のようにして得た電極用水素吸蔵合金粉末を用いる以外は、上記の実施例A1の場合と同様にして、水素吸蔵合金電極を作製すると共に、この水素吸蔵合金電極を用いてアルカリ蓄電池を作製した。

【0041】(比較例X2) 比較例X2においては、上記の実施例A1と同じ原料となる水素吸蔵合金粉末に対して処理を行うことなく、この水素吸蔵合金粉末をそのまま電極用水素吸蔵合金粉末として用いるようにした。なお、この電極用水素吸蔵合金粉末においては、当然、カルボン酸イオンと合金表面の金属との錯体が形成されていない。

【0042】また、この電極用水素吸蔵合金粉末についても、その表面から数nmの部分、上記の実施例A1の場合と同様に、X線誘起光電子分光(XPS)により分析して、表面層の全ニッケル中における金属ニッケルの原子比率(%)を求め、その結果を下記の表1に示した。

【0043】そして、この電極用水素吸蔵合金粉末を用いる以外は、上記の実施例A1の場合と同様にして、水素吸蔵合金電極を作製すると共に、この水素吸蔵合金電

極を用いてアルカリ蓄電池を作製した。

【0044】次に、上記のようにして作製した実施例A1～A4及び比較例X1、X2の各アルカリ蓄電池を、それぞれ100mAの定電流で充放電を2回行って活性化させた後、各アルカリ蓄電池について、サイクル特性、高率放電特性及び低温放電特性を調べた。

【0045】ここで、サイクル特性については、上記の各アルカリ蓄電池を、それぞれ室温条件下において、1000mAの定電流で1.2時間充電させた後、1000mAの定電流で1Vまで放電し、これを1サイクルとして、700サイクルの充放電を行い、700サイクル目における放電容量を求め、その結果を下記の表1に示した。なお、700サイクル目における放電容量が高いほど、充放電による放電容量の低下が少なく、サイクル特性が優れている。

【0046】また、高率放電特性については、上記の各アルカリ蓄電池を、それぞれ室温条件下において、1000mAの定電流で1.2時間充電させた後、2000mAの定電流で1Vまで放電させた場合における放電容量を求め、その結果を下記の表1に示した。なお、この放電容量が高いほど、高率放電特性が優れている。

【0047】また、低温放電特性については、上記の各アルカリ蓄電池を、それぞれ室温条件下において、1000mAの定電流で1.2時間充電させた後、各アルカリ蓄電池を-15℃まで冷却し、この条件の下で1000mAの定電流で1Vまで放電させた場合における放電容量Qと、各アルカリ蓄電池を冷却させずに25℃の温度条件で、1000mAの定電流で1Vまで放電させた場合における放電容量Q'とを求め、25℃の温度条件での放電容量Q'に対する-15℃での放電容量Qの比率(Q/Q')×100(%)を求め、その結果を下記の表1に示した。なお、この比率が高いほど、低温時における放電容量の低下が少なく、低温放電特性が優れている。

【0048】

【表1】

電池の種類	カルボン酸の種類	還元剤の種類	金属Ni (%)	サイクル特性 (mAh)	高率放電特性 (mAh)	低温放電特性 (%)
実施例A1	酢酸	ジメチルアミンボラン	67.2	850	880	82
実施例A2	酢酸	ジメチルアミンボラン	74.2	860	930	93
実施例A3	酢酸	次亜リン酸水素ナトリウム	72.4	850	900	91
実施例A4	酢酸-酢酸ナトリウム	ジメチルアミンボラン	70.1	830	890	84
比較例X1	酢酸-酢酸ナトリウム	なし	13.7	680	710	77
比較例X2	なし	なし	8.6	635	680	73

【0049】この結果から明らかなように、ニッケルを含む水素吸蔵合金粉末をカルボン酸を含む酸性溶液中において表面処理した後、このように表面処理された水素吸蔵合金粉末をさらに還元剤を含む溶液で処理し、表面層に存在する全ニッケル中における金属ニッケルの原子比率が50%以上で、表面にカルボン酸と金属との錯体が形成されている電極用水素吸蔵合金粉末を用いた実施例A1～A4の各アルカリ蓄電池は、表面層に存在する全ニッケル中における金属ニッケルの原子比率が50%未満で、表面にカルボン酸と金属との錯体が形成されていない電極用水素吸蔵合金粉末を用いた比較例X1、X2の各アルカリ蓄電池に比べて、サイクル特性、高率放電特性及び低温放電特性の何れの特性も向上していた。

【0050】また、水素吸蔵合金粉末を処理するのに使用したカルボン酸と還元剤と同じ実施例A1、A2のアルカリ蓄電池を比較すると、表面処理された水素吸蔵合金粉末を酢酸水溶液から取り出すことなく、この酢酸水溶液中に還元剤のジメチルアミンボランの水溶液を添加させて水素吸蔵合金粉末を処理した実施例A2のアルカリ蓄電池の方が、さらにサイクル特性、高率放電特性及び低温放電特性の何れの特性も向上していた。

【0051】(実施例B1～B6) 実施例B1～B6においても、原料となる水素吸蔵合金粉末として、上記の実施例A1と同じものを用い、この水素吸蔵合金粉末をカルボン酸の酸性溶液によって処理するにあたり、上記の実施例A2の場合と使用するカルボン酸の種類だけを変更し、下記の表2に示すように、実施例B1においては0.1mol%の蟻酸水溶液を、実施例B2においては0.1mol%のトリフルオロ酢酸水溶液を、実施例B3においては0.1mol%のプロピオン酸水溶液を、実施例B4においては0.1mol%のシュウ酸水

溶液を、実施例B5においては0.1mol%の乳酸水溶液を、実施例B6においては0.1mol%のグルタル酸水溶液を用いるようにし、それ以外は、上記の実施例A2の場合と同様にして電極用水素吸蔵合金粉末を得た。なお、このようにして得た各電極用水素吸蔵合金粉末においても、その表面層の厚みが約20nmになっており、また各電極用水素吸蔵合金粉末を、赤外線吸収スペクトル分析した結果、上記の実施例A1の場合と同様に、その表面においてカルボン酸イオンが合金表面の金属と錯体を形成していることが分かった。

【0052】また、上記の各電極用水素吸蔵合金粉末の表面層における数nmの部分で、上記の実施例A1の場合と同様に、X線誘起光電子分光(XPS)により分析して、表面層の全ニッケル中における金属ニッケルの原子比率(%)を求め、その結果を下記の表2に示した。

【0053】そして、上記のようにして得た各電極用水素吸蔵合金粉末を用いる以外は、上記の実施例A1の場合と同様にして、水素吸蔵合金電極を作製すると共に、この水素吸蔵合金電極を用いて実施例B1～B6の各アルカリ蓄電池を作製した。

【0054】そして、このようにして作製した実施例B1～B6の各アルカリ蓄電池を、上記の実施例A1～A4及び比較例X1、X2の場合と同様に、それぞれ100mAの定電流で充放電を2回行って活性化させた後、各アルカリ蓄電池について、サイクル特性、高率放電特性及び低温放電特性を調べ、その結果を上記の実施例A2のアルカリ蓄電池の結果と合わせて、下記の表2に示した。

【0055】

【表2】

還元剤の種類：ジメチルアミンボラン					
電池の種類	カルボン酸の種類	金属Ni (%)	サイクル特性 (mAh)	高率放電特性 (mAh)	低温放電特性 (%)
実施例B1	蟻酸	50.4	790	820	80
実施例B2	トリフルオロ酢酸	72.8	840	920	88
実施例B3	プロピオン酸	66.1	830	850	85
実施例B4	シュウ酸	63.4	810	830	81
実施例B5	乳酸	59.7	820	790	80
実施例B6	グルタル酸	58.3	800	790	80
実施例A2	酢酸	74.2	860	930	93

【0056】この結果から明らかなように、ニッケルを含む水素吸蔵合金粉末をカルボン酸を含む酸性溶液中において表面処理するにあたり、使用するカルボン酸の種類を変更させた場合においても、このように表面処理された水素吸蔵合金粉末をさらに還元剤を含む溶液で処理すると、表面層に存在する全ニッケル中における金属ニッケルの原子比率が50%以上で、表面にカルボン酸と金属との錯体が形成されている電極用水素吸蔵合金粉末が得られた。

【0057】そして、このような電極用水素吸蔵合金粉末を用いた実施例B1～B6の各アルカリ蓄電池においても、上記の比較例X1、X2の各アルカリ蓄電池に比べて、サイクル特性、高率放電特性及び低温放電特性の何れの特性も向上していた。特に、上記のカルボン酸として、酢酸やトリフルオロ酢酸を用いた実施例A2、B2のアルカリ蓄電池において、サイクル特性、高率放電特性及び低温放電特性がさらに向上していた。

【0058】（実施例C1～C3）実施例C1～C3においても、原料となる水素吸蔵合金粉末として、上記の実施例A1と同じものを用い、この水素吸蔵合金粉末100gを、上記の実施例A2の場合と同様に、0.1mol%の酢酸水溶液100cm³の中に約5分間浸漬させて、この水素吸蔵合金粉末を表面処理した後、これに還元剤の水溶液を添加して、表面処理された水素吸蔵合金粉末をさらに処理するにあたり、上記の実施例A2の場合と使用する還元剤の種類だけを変更し、下記の表3に示すように、実施例C1においては0.5mol/dm³のホウ素化ナトリウム水溶液を、実施例C2においては0.5mol/dm³のヒドラジン水溶液を、実施

例C3においては0.5mol/dm³のアスコルビン酸水溶液を用いるようにし、それ以外は、上記の実施例A2の場合と同様にして電極用水素吸蔵合金粉末を得た。なお、このようにして得た各電極用水素吸蔵合金粉末においても、その表面層の厚みが約20nmになっており、また各電極用水素吸蔵合金粉末を、赤外線吸収スペクトル分析した結果、上記の実施例A1の場合と同様に、その表面においてカルボン酸イオンが合金表面の金属と錯体を形成していることが分かった。

【0059】また、上記の各電極用水素吸蔵合金粉末の表面層における数nmの部分で、上記の実施例A1の場合と同様に、X線誘起光電子分光(XPS)により分析して、表面層の全ニッケル中における金属ニッケルの原子比率(%)を求め、その結果を下記の表3に示した。

【0060】そして、上記のようにして得た各電極用水素吸蔵合金粉末を用いる以外は、上記の実施例A1の場合と同様にして、水素吸蔵合金電極を作製すると共に、この水素吸蔵合金電極を用いて実施例C1～C3の各アルカリ蓄電池を作製した。

【0061】そして、このようにして作製した実施例C1～C3の各アルカリ蓄電池を、上記の実施例A1～A4及び比較例X1、X2の場合と同様に、それぞれ100mAの定電流で充放電を2回行って活性化させた後、各アルカリ蓄電池について、サイクル特性、高率放電特性及び低温放電特性を調べ、その結果を上記の実施例A2、A3のアルカリ蓄電池の結果と合わせて、下記の表3に示した。

【0062】

【表3】

カルボン酸の種類：酢酸					
電池の種類	還元剤の種類	金属Ni (%)	サイクル特 性(mAh)	高率放電 特性(mAh)	低温放電 特性(X)
実施例C1	ホウ素化水素 ナトリウム	73.3	860	920	88
実施例C2	ヒドラジン	82.2	870	950	89
実施例C3	アスコルビン酸	80.1	900	940	92
実施例A2	ジメチルアミン ボラン	74.2	860	930	93
実施例A3	次亜リン酸水素 ナトリウム	72.4	850	900	91

【0063】この結果から明らかなように、ニッケルを含む水素吸蔵合金粉末をカルボン酸を含む酸性溶液中において表面処理した後、このように表面処理された水素吸蔵合金粉末をさらに還元剤を含む溶液で処理するにあたり、使用する還元剤の種類を変更させた場合においても、表面層に存在する全ニッケル中における金属ニッケルの原子比率が50%以上で、表面にカルボン酸と金属との錯体が形成されている電極用水素吸蔵合金粉末が得られた。そして、このような電極用水素吸蔵合金粉末を用いた実施例C1～C3の各アルカリ蓄電池においては、上記の比較例X1、X2の各アルカリ蓄電池に比べて、サイクル特性、高率放電特性及び低温放電特性の何れの特性も著しく向上していた。

【0064】

【発明の効果】以上詳述したように、この発明においては、電極用水素吸蔵合金粉末を得るにあたり、ニッケルを含む水素吸蔵合金粉末をカルボン酸を含む酸性溶液中において表面処理した後、このように処理された水素吸蔵合金粉末を還元剤を含む溶液で処理するようにしたため、水素吸蔵合金粉末の表面層において金属ニッケルの割合が増加し、表面層に存在する全ニッケル中における金属ニッケルの原子比率が50%以上になると共に、そ

の表面にカルボン酸と金属との錯体が形成されるようになった。

【0065】そして、この発明においては、上記のように表面層における金属ニッケルの割合が増加して、表面層に存在する全ニッケル中における金属ニッケルの原子比率が50%以上になると共に、その表面にカルボン酸と金属との錯体が形成された電極用水素吸蔵合金粉末を用いて水素吸蔵合金電極を作製すると共に、この水素吸蔵合金電極をアルカリ蓄電池の負極に用いるようにしたため、水素吸蔵合金粉末がアルカリ電解液と反応するのが抑制されて、アルカリ電解液に対する耐食性が向上し、アルカリ蓄電池におけるサイクル寿命が高まると共に、上記の表面層における活性度の高い金属ニッケルによりアルカリ蓄電池における低温放電特性や高率放電特性も向上した。

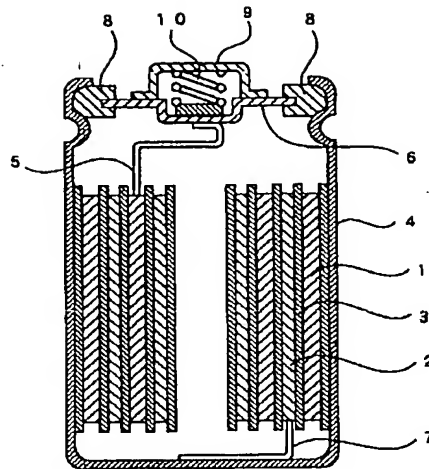
【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の実施例及び比較例において作製したアルカリ蓄電池の概略断面図である。

【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極(水素吸蔵合金電極)

【図1】



フロント ページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ニ-ミ-ト (参考)
H01M 4/24		H01M 4/24	J
10/30		10/30	Z

(72)発明者 増田 喜裕
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 伊藤 靖彦
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

F ターム(参考) 4K018 BA04 BA11 BC29 BC32 BD07
KA38
5H028 AA05 BB10 CC12 EE01
5H050 AA06 AA07 BA14 CA03 CB17
FA17 GA14 GA15

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.